

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/06035 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 22/34,
22/36, 22/83

Jan-Willem [NL/DE]; Krefelder Strasse 221, D-47877
Willich (DE). BASTIAN, Marco [DE/DE]; Wetzlarer Weg
21, D-40229 Düsseldorf (DE). QUELLHORST, Heike
[DE/DE]; Kirchfeldstrasse 33, D-40217 Düsseldorf (DE).
KUHM, Peter [DE/DE]; Clarenbachweg 3, D-40724
Hilden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06397

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juli 2000 (06.07.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 33 189.8 15. Juli 1999 (15.07.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düssel-
dorf (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BROUWER,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE ANTICORROSION TREATMENT OR POST-TREATMENT OF METAL SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KORROSIONSSCHÜTZENDEN BEHANDLUNG ODER NACHBEHANDLUNG VON
METALLOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the anticorrosive treatment or post-treatment of bright or phosphatized steel surfaces, galvanized or alloy-plated steel or aluminum and its alloys. According to the inventive method, the metal surfaces are contacted with an aqueous solution that contains 0.05 to 10 g/l complex fluorides of boron, silicon, titanium and/or zirconium and one or more phosphatization accelerators, preferably selected from m-nitrobenzene sulfonate ions, N-methylmorpholine-N-oxide and hydroxylamine.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur korrosionschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung in Kontakt bringt, die 0.05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger enthält, vorzugsweise ausgewählt aus m-Nitrobenzolsulfonaten, N-Methylmorpholin-N-oxid und Hydroxylamin.

WO 01/06035 A1

"Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von Metallocberflächen"

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen. Das Verfahren kann als eigenständige Korrosionsschutzbehandlung vor der Lackierung dienen und beispielsweise anstelle einer Eisenphosphatierung eingesetzt werden. Das Verfahren ist jedoch auch dazu geeignet, nicht schichtbildend oder schichtbildend phosphatierte Metallocberflächen nachzubehandeln. Insbesondere eignet es sich für eine korrosionsschützende Nachbehandlung von Bauteilen wie beispielsweise Automobilkarosserien, die aus vorphosphatisiertem Material hergestellt wurden. Bei solchen Bauteilen ist die Phosphatschicht an Schnittkanten oder an Schleifstellen entfernt oder beschädigt. Solche Stellen weisen einen abgeschwächten Korrosionsschutz auf. Die erfindungsgemäße Nachbehandlung solcher Bauteile verstärkt zum einen die Korrosionsschutzwirkung der vorhandenen Phosphatschicht und bewirkt andererseits, daß Stellen mit entfernter oder geschädigter Phosphatschicht mit einer Korrosionsschutzschicht überzogen werden. Anschließend können die Bauteile lackiert werden.

Eine korrosionsschützende Behandlung oder Nachbehandlung blanker oder phosphatisierter Metallocberflächen mit Lösungen komplexer Fluoride ist im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise lehrt die EP-B-713 540 eine wäßrige Behandlungslösung für Metallocberflächen, die als essentielle Komponenten enthalten: a) Fluorometallat anionen der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor, b) Kationen ausgewählter Metalle, beispielsweise Kupfer, c) Phosphor enthaltende anorganische Oxoanionen und/oder Phosphonationen und d) wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer.

Die WO 97/02369 offenbart wäßrige Lösungen für die Behandlung von Aluminiumoberflächen, die a) Phosphationen, b) Titanionen oder Titanverbindungen, c) Fluoridionen oder fluorhaltige Verbindungen und d) einen Beschleuniger enthalten. Dabei ist anzunehmen, daß sich aus den Komponenten b) und c) Fluorokomplexe des Titans bilden. Als Beschleuniger sind Oxidationsmittel genannt, ausgewählt aus Nitrit, Nitrat, Wolframat, Molybdat, Permanganat und wasserlöslichen Organo-peroxiden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metallocberflächen mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie
b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide

0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin

1 bis 500 mg/l Nitritionen

0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann demnach in einer Ausführungsform als Korrosionsschutzverfahren für eine blanke Metallocberfläche eingesetzt werden, die anschließend unmittelbar oder ggf. nach einer längeren Transport- und/oder Lagerdauer lackiert wird. Hierdurch wird eine Alternative für die konventionelle nicht schichtbildende Eisenphosphatierung zur Verfügung gestellt, die verfahrenstechnisch ähnlich einfach ist und die gegenüber der Eisenphosphatierung Vorteile hinsichtlich Korrosionsschutz bietet. Andererseits ist das Verfahren zur

Nachbehandlung nicht schichtbildend und insbesondere schichtbildend phosphatisierter Metallocberflächen geeignet. Es stellt damit eine Alternative zu den noch weit verbreiteten Nachbehandlungsverfahren mit Chrom(VI)-haltigen Lösungen dar. Gegenüber der bekannten Nachbehandlung phosphatisierter Metallocberflächen mit Lösungen von Hexafluorotitanaten oder Hexafluorozirkonaten führt die erfindungsgemäße Nachbehandlung zu einem verbesserten Korrosionsschutz. Insbesondere ist das Verfahren zur Nachbehandlung von Bauteilen wie beispielsweise Automobilkarosserien geeignet, die aus vorphosphatisiertem Material hergestellt wurden. Hierbei werden Stellen, die keine oder eine geschädigte Phosphatschicht tragen, ausreichend korrosionssgeschützt, um anschließend lackiert werden zu können.

Eine Nachbehandlung einer Zinkphosphatschicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht es, zur Zinkphosphatierung Lösungen einzusetzen, die wenig oder kein Nickel enthalten. Derartige Phosphatiersysteme zeigen auf bestimmten Materialien im Vergleich zu nickelhaltigen Phosphatiersystemen Nachteile hinsichtlich Lackhaftung und Korrosionsschutz. Diese Nachteile werden durch eine Nachbehandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeglichen. Daher ist es möglich, einnickelfreies oder nickelarmes Phosphatierverfahren in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Nachbehandlungsverfahren einzusetzen. Man kann hierdurch die Vorteile des nickelfreien Zinkphosphatierverfahrens hinsichtlich Abwasserbehandlung und Schlammentsorgung nutzen, ohne Nachteile eines nickelfreien Verfahrens in Kauf nehmen zu müssen.

Dabei werden vorzugsweise Lösungen eingesetzt, die komplexe Fluoride von Titan und/oder Zirkon enthalten. Wenn das Verfahren für eine Bandbehandlung als „No-Rinse-Verfahren“ eingesetzt wird, sind Gehalte an komplexen Fluoriden im Bereich von 1000 bis 10000 mg/l vorzuziehen. Bei einer länger dauernden Behandlung von Bauteilen, die anschließend gespült werden, sind Gehalte an komplexen Fluoriden im Bereich von 100 bis 1000, insbesondere 150 bis 500 mg/l bevorzugt.

Phosphatierungsbeschleuniger der Gruppe b) sind als Komponenten einer schichtbildenden Phosphatierung, insbesondere einer Zinkphosphatierung bekannt. Sie haben die Eigenschaft, die Ausbildung einer erwünschten feinkristallinen geschlossenen Phosphatschicht zu unterstützen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Komponente b) insbesondere eingesetzt werden: 50 bis 1000 mg/l m-Nitrobenzolsulfonationen, 1 bis 10 g/l organische N-Oxide, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid oder 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,8 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form. Das heißt, daß Hydroxylamin als solches, als Salz, insbesondere als Sulfat oder Phosphat, oder in Form einer Hydroxylamin-abspaltenden Verbindung eingesetzt werden kann. Vorzugsweise wird Hydroxylamin als solches oder als Sulfat eingesetzt. Je nach pH-Wert der Behandlungslösung stellt sich das Säure-Base-Gleichgewicht zwischen freiem Hydroxylamin und Hydroxylammoniumionen ein.

Die durch die erfindungsgemäße Behandlung erzielte Korrosionsschutzwirkung kann noch gesteigert werden, wenn die Lösung 0,1 bis 50 mg/l, vorzugsweise 1 bis 10 mg/l Kupferionen enthält. Diese können beispielsweise in Form des Nitrats, Sulfats oder Acetats in die Lösung eingebracht werden.

Eine zusätzliche Verwendung von 0,2 bis 2 g/l Phosphationen kann weitere Vorteile bieten. Beispielsweise hat ein derartiger Zusatz den Effekt, daß beim Behandeln eisenhaltiger Oberflächen in Lösung gehende Eisen(III)-Ionen als Eisenphosphat ausgefällt werden und hierdurch die weitere Behandlung nicht stören.

Insbesondere bei der Behandlung eisen- oder aluminiumhaltiger Oberflächen kann eine zusätzliche Verwendung von 50 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 100 bis 1000 mg/l Fluoridionen aufgrund ihrer komplexierenden Wirkung für die genannten Metalle Vorteile bieten.

Die Behandlungslösung kann weitere Metallionen enthalten, insbesondere solche, die als Komponenten von Zinkphosphatierungen oder von Nachspülösungen nach der Zinkphosphatierung bekannt sind. Bevorzugte Metallionen sind: Zn(II), Mn(II),

Ce(III), Ca(II), Ni(II), Ag(I) und Pd(II). Ihre Konzentrationen betragen vorzugsweise jeweils 0,3 bis 3 g/l.

Vorzugsweise stellt man den pH-Wert der Behandlungslösung für das erfindungsgemäße Verfahren auf einen Bereich von 2 bis 5,5, insbesondere von 3,5 bis 5 ein. Erforderlichenfalls kann der pH-Wert durch Verwendung der freien Säuren der Komponenten a) auf den erwünschten Bereich abgesenkt, bei zu sauren Lösungen auf den erwünschten Bereich durch Zusatz von Alkalimetallhydroxid, Alkalimetallcarbonat oder von Ammoniak angehoben werden.

Man verwendet vorzugsweise eine Behandlungslösung, die eine Temperatur im Bereich von 30 bis 95 °C, insbesondere im Bereich von 40 bis 85 °C aufweist. Die Behandlungsdauer, also die Zeitspanne zwischen dem ersten Kontakt der Oberfläche mit der Behandlungslösung und dem Beginn des Eintrocknens oder Abspülen dieser Behandlungslösung hängt vom Anwendungsverfahren ab. Bei einer No-Rinse-Bandbehandlung, bei der die Behandlungslösung durch Aufwalzen, durch Besprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen mit der Bandoberfläche in Kontakt gebracht wird, liegt die Behandlungsdauer vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 10 Sekunden. Anschließend wird die Behandlungslösung ohne Abspülen in einem Trockenofen eingetrocknet. Für die Teilebehandlung bringt man die Behandlungslösung vorzugsweise für eine Zeitdauer zwischen 1 und 5 Minuten mit der Metallocberfläche in Kontakt. Hierzu kann man entweder die Metallocberfläche mit der Behandlungslösung besprühen oder die zu behandelnden Teile in die Behandlungslösung eintauchen. Anschließend wird in der Regel mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser nachgespült.

In einer speziellen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Nachbehandlung von Bauteilen, die aus vorphosphatiertem Material ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen hergestellt wurden, wobei man die Bauteile mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie
b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
- 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
- 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
- 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
- 0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide
- 0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin
- 1 bis 500 mg/l Nitritionen
- 0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

Für bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens gelten die vorstehenden Erläuterungen, wobei dieses Verfahren ein Beispiel für eine Teilebehandlung darstellt. Diese Ausführungsform trägt der Entwicklung Rechnung, daß beispielsweise zum Bau von Fahrzeugen und von Haushaltsgeräten immer mehr vorphosphatiertes Material eingesetzt wird. Dieses wird in Bandform an den Hersteller der Bauteile geliefert. Dieser schneidet das Band in Stücke, die umgeformt und zu den erwünschten Bauteilen zusammengefügt werden, beispielsweise durch Schweißen oder Bördeln. Während in der Automobilindustrie Karosserien aus vorphosphatiertem Material nochmals phosphatiert werden, werden Haushaltsgeräte aus vorphosphatiertem Material nach dem Zusammenbau allenfalls gereinigt, jedoch nicht mehr phosphatiert. Auch in der Automobilindustrie könnte man auf eine aufwendige Phosphatieranlage verzichten, wenn die aus vorphosphatiertem Material zusammengesetzten Karosserien vor der Lackierung allenfalls eine Reinigung sowie eine einstufige Nachbehandlung benötigen, um den erforderlichen Korrosionsschutz zu erzielen. Bisher war dies nicht möglich, da an Schnittkanten oder an Schleifstellen keine oder eine geschädigte Phosphatschicht vorhanden ist. An diesen Stellen ist die Korrosionsschutzwirkung zumindest dann unzureichend, wenn die Karosserie nicht aus verzinktem Stahl gefertigt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat in dieser Ausführungsform den Vorteil, daß die Korrosionsschutzwirkung der vorhandenen Phosphatschicht verstärkt wird und daß an den Stellen, an denen die Phosphatschicht fehlt oder geschädigt ist, eine ausreichende Korrosionsschutzschicht erzeugt wird.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde zur Korrosionsschutzbehandlung blanker, gereinigter Metallbleche eingesetzt, die nach dieser Behandlung lackiert und einem Korrosionstest unterzogen wurden. Als Substrate wurden kaltgewalzter Stahl (CRS) und elektrolytisch verzinkter Stahl (EG) verwendet.

Dabei wurde folgender Verfahrensgang eingesetzt:

1. Reinigung mit Ridoline^R 1250 i, einem alkalischen, silicat- und phosphatfreiem Reiniger (Ansatz: 2 %, 60 °C, 5 Minuten)
2. Spülen mit vollentsalztem Wasser
3. Korrosionsschutzbehandlung laut Tabelle 1. Der pH-Wert der Behandlungslösung wurde mit Natriumcarbonat auf 4,2 eingestellt.
4. Spülen mit vollentsalztem Wasser
5. Trocknen: Abblasen mit Preßluft, Lagern im Trockenschrank bei 55 °C
6. Lackieren mit dem bleifreien kathodischen Elektrotauchlack Cathogard CG 310 (BASF)

Die Bleche wurden einem Wechselklimatest nach VDA 621-415 über 10 Runden ausgesetzt. Als Ergebnis ist in Tabelle 1 die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite) in mm eingetragen. Weiterhin wurde ein Steinschlagtest nach VDA 621-427 durchgeführt. Die Lackhaftung ist in Tabelle 1 als K-Wert wiedergegeben (1: bester Wert, 10: schlechtester Wert). Zum Vergleich wurden Bleche geprüft, die mit einer herkömmlichen Eisenphosphatierung (Duridine^R 7760, Henkel KGaA) behandelt wurden.

Tabelle 1: Behandlungsparameter und Korrasionsergebnisse

Beisp. Nr	$H_2MF_6^{1)}$ M = ppm	Cu (ppm)	Beschleuni- ger ²⁾ , ppm	Sub- strat	Zeit (Minuten)	Tempe- ratur °C	Lackunterwan- derung (U/2, mm)	K-Wert
Vergl. 1 ³⁾				CRS			> 10	10
Vergl. 2	Zr, 100	0	ohne	CRS	4	55	4,8.	9
Beispiel 1	Zr, 100	0	HAS, 2000	CRS	4	55	3,5	9
Beispiel 2	Zr, 100	0	HAS, 4000	CRS	4	55	2,9	9
Vergl. 3	Zr, 100	1	ohne	CRS	4	55	4,4	10
Beispiel 3	Zr, 100	1	HAS, 2000	CRS	4	55	3,6	8
Beispiel 4	Zr, 100	1	HAS, 4000	CRS	4	55	2,3	7
Vergl. 4	Zr, 100	5	ohne	CRS	4	55	3,7	9
Beispiel 5	Zr, 100	5	HAS, 2000	CRS	4	55	2,7	8
Beispiel 6	Zr, 100	5	HAS, 4000	CRS	4	55	2,4	7
Vergl. 5	Zr, 100	10	ohne	CRS	4	55	4	10
Beispiel 7	Zr, 100	10	HAS; 500	CRS	4	55	3,9	9
Beispiel 8	Zr, 100	10	HAS, 2000	CRS	4	55	2,9	8
Beispiel 9	Zr, 100	10	HAS, 4000	CRS	4	55	2,4	7
Vergl. 6 ³⁾				EG			3,0	8

Vergl. 7	Zr, 100	0	ohne	EG	4	55	3,0	8
Beispiel 10	Zr, 100	0	HAS, 500	EG	4	55	2,6	7
Beispiel 11	Zr, 100	0	HAS, 2000	EG	4	55	2,5	7
Beispiel 12	Zr, 100	0	HAS, 4000	EG	4	55	2,4	8
Vergl. 8	Ti, 292	0	ohne	CRS	1,5	55	6,3	10
Vergl. 9	Ti, 292	5	ohne	CRS	1,5	55	5,7	10
Beispiel 13	Ti, 292	5	HAS, 500	CRS	1,5	55	5,0	10
Beispiel 14	Ti, 292	5	Ludigol, 400	CRS	1,5	55	3,2	9
Beispiel 15	Ti, 292	5	MOON, 1370	CRS	1,5	55	3,5	10
Beispiel 16	Ti, 292	5	HAS, 2000	CRS	1,5	55	5,0	10
Vergl. 10	Ti, 292	0	ohne	EG	1,5	55	3,4	7
Vergl. 11	Ti, 292	5	ohne	EG	1,5	55	3,1	7
Beispiel 17	Ti, 292	0	HAS, 2000	EG	1,5	55	2,9	7
Beispiel 18	Ti, 292	5	HAS, 2000	EG	1,5	55	2,6	7
Beispiel 19	Ti, 292	5	Ludigol, 400	EG	1,5	55	2,9	7

1) $M = Ti$ oder Zr , Gehalt der Behandlungslösung an Ti oder Zr in ppm

2) HAS = Hydroxylammoniumsulfat, Ludigol = m-Nitrobenzolsulfonat, MOON = N-Methylmorpholin-N-oxid

3) Vergl. 1, Vergl. 6: Standardbehandlung mit einer Eisenphosphatierung (Duridine^R 7760, Henkel KGaA)

Weitere Versuche bei einer Behandlungsdauer von 4 Minuten und Temperaturen der Behandlungslösung von 40 °C, 55 °C und 65 °C zeigten, daß die Lackunterwanderung um so geringer wird, je höher die Temperatur der Behandlungslösung war. Beim K-Wert zeigte sich kein Einfluß.

Versuche bei einer Behandlungstemperatur von 55 °C und Behandlungszeiten von 0,5, 2, 4 und 5 Minuten ergaben, daß die Lackunterwanderung mit steigender Behandlungsdauer abnimmt. Auch hierbei war kein Einfluß auf den K-Wert zu erkennen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Bleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS) in einem technisch üblichen Verfahrensgang gereinigt, aktiviert, mit einernickelfreien Zinkphosphatierlösung phosphatiert, nachpassiviert und wie vorstehend angegeben kathodisch Elektrotauchlackiert. Die Bleche wurden den gleichen Korrosionstests unterzogen wie vorstehend angegeben.

Die Phosphatierung erfolgte im Tauchen für eine Zeitdauer von 4 Minuten mit einer Phosphatierlösung einer Temperatur von 40 °C und folgender Zusammensetzung:

Zn	1,3 g/l
Mn	0,8 g/l
H_2PO_4^-	13,8 g/l
SiF_6^{2-}	0,7 g/l
Hydroxylamin	1,1 g/l
freie Säure	1,1 Punkte (titriert bis pH 3,6)
Gesamtsäure	24,0 Punkte (titriert bis pH 8,2)

Die Nachspülung erfolgte mit Behandlungslösungen unterschiedlicher Temperatur durch Eintauchen für eine Zeitdauer von 4 Minuten. Weitere Versuche zeigten, daß bei einer Behandlungsdauer zwischen 1 und 3 Minuten sogar bessere Werte erzielt werden als bei 4 Minuten.

12

Die Nachbehandlung erfolgte mit Lösungen, die eine solche Menge an Hexafluorozirkonat enthielten, daß die Zr-Konzentration 100 ppm betrug. Beschleunigergehalte (Hydroxylamin) und Kupfergehalte sind in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 2 enthält auch die Ergebnisse der Korrosionsprüfungen.

Tabelle 2: Nachpassivierung nach Phosphatierung

Beispiel Nr.	Hydroxyl-ammonium-sulfat (ppm)	Cu (ppm)	Temperatur ° C	Lackunterwan-derung (U/2, mm)	K-Wert
Vergl. 12	ohne	0	55	1,7	7
Beispiel 20	500	0	55	1,0	6
Beispiel 21	500	50	55	0,9	5
Beispiel 22	500	0	70	0,9	5
Beispiel 23	500	50	70	0,8	5

13
Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

 - a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie
 - b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen, 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form, 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen, 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol, 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form, 0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide 0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin 1 bis 500 mg/l Nitritionen 0,5 bis 5 g/l Chlorationen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 0,05 bis 1 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 1 bis 10 g/l organische N-Oxide, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,8 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 0,1 bis 50 mg/l, vorzugsweise 1 bis 10 mg/l Kupferionen enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 0,2 bis 2 g/l Phosphationen enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 50 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 100 bis 1000 mg/l Fluoridionen enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich Metallkationen ausgewählt aus Zn(II), Mn(II), Ce(III), Ni(II), Ag(I) und Pd(II) enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5, vorzugsweise im Bereich von 3,5 bis 5 aufweist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Temperatur im Bereich von 30 bis 95 °C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 85 °C aufweist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallocberfläche für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 10 Sekunden für die Anwendung als No-Rinse-Bandbehandlung oder von 1 bis 5 Minuten für die Anwendung zur Teilebehandlung in Kontakt bringt.
12. Verfahren zur korrosionsschützenden Nachbehandlung von Bauteilen, die aus vorphosphatiertem Material ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen hergestellt wurden, wobei man die Bauteile mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

15

a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie

b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide

0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin

1 bis 500 mg/l Nitritionen

0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/06397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C22/34 C23C22/36 C23C22/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 19 33 013 A (COLLARDIN GMBH) 7 January 1971 (1971-01-07) page 10; claims 1-5 page 4, paragraph 1 ----	1,2,7-12
X	DE 20 31 358 A (COLLARDIN GMBH GERHARD) 30 December 1971 (1971-12-30) claims 1-4; examples 2,3 ----	1,2,7-12
X	DE 44 41 710 A (HENKEL KGAA) 30 May 1996 (1996-05-30) claims 1-3,10 ----	1,3,6,7, 9-12 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2000

Date of mailing of the international search report

31/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	nal Application No
PCT/EP 00/06397	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 187 (C-240), 28 August 1984 (1984-08-28) & JP 59 083775 A (NIPPON PAINT KK), 15 May 1984 (1984-05-15) *Tafel 1 der Originalanmeldung * abstract ---	1,4,7,9, 12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 26, 25 June 1979 (1979-06-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 208761q, NAGAE Y.: "Surface treatment of aluminum and aluminum alloys" XP002001672 abstract & JP 54 024232 A (NIHON PARKERIZING) 23 February 1979 (1979-02-23) ---	1,6,7,9, 10,12
X	WO 97 02369 A (HENKEL CORP ;WADA HIROYUKI (JP); NAKADA KAZUYA (JP)) 23 January 1997 (1997-01-23) claims 8,9; table 2 ---	1,6-10, 12
X	WO 96 19595 A (HENKEL CORP ;IINO YASUO (JP); SHIMIZU AKIO (JP); IKEDA TOSHIHIRO) 27 June 1996 (1996-06-27) page 8, line 18-28; claims 1-5,17,18 ---	1,6,7, 10-12
X	WO 95 25831 A (HENKEL CORP ;IINO YASUO (JP); SHIMIZU AKIO (JP); MOTOZAWA MASAHIRO) 28 September 1995 (1995-09-28) claim 9; example 8 ---	1,6,7,9, 10,12
X	WO 98 20186 A (HENKEL CORP ;BOULOS MERVET S (US)) 14 May 1998 (1998-05-14) page 8, line 2 -page 9, last line; claim 15 ---	1,2,4,6, 7,9-12
X	WO 99 07916 A (HENKEL KGAA ;MAYER BERND (DE); SENNER MARKUS (DE); GEKE JUERGEN (D) 18 February 1999 (1999-02-18) example 15 ---	1,3,5,8, 10-12
X	EP 0 514 183 A (NIPPON PAINT CO LTD) 19 November 1992 (1992-11-19) table 2 ---	1,8, 10-12
X	DE 195 11 573 A (HENKEL KGAA) 2 October 1996 (1996-10-02) table 1 table 2 -----	1,2,4
A		5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Intern	tional Application No
PCT/EP 00/06397	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1933013	A 07-01-1971	BE 752626 A FR 2051358 A GB 1316865 A JP 48024618 B NL 7009376 A SE 358422 B US 3682713 A ZA 7004412 A	28-12-1970 02-04-1971 16-05-1973 23-07-1973 30-12-1970 30-07-1973 08-08-1972 28-07-1971
DE 2031358	A 30-12-1971	NONE	
DE 4441710	A 30-05-1996	AT 178951 T AU 698370 B AU 4171996 A BR 9509759 A CA 2205996 A DE 59505673 D WO 9616205 A EP 0793738 A JP 10509766 T TR 960487 A ZA 9509938 A	15-04-1999 29-10-1998 17-06-1996 16-09-1997 30-05-1996 20-05-1999 30-05-1996 10-09-1997 22-09-1998 21-07-1996 23-05-1996
JP 59083775	A 15-05-1984	JP 1667334 C JP 3029866 B	29-05-1992 25-04-1991
JP 54024232	A 23-02-1979	JP 1188692 C JP 57039314 B	30-01-1984 20-08-1982
WO 9702369	A 23-01-1997	JP 9020984 A AU 708280 B AU 6478196 A BR 9609331 A CA 2225757 A EP 0837954 A	21-01-1997 29-07-1999 05-02-1997 25-05-1999 23-01-1997 29-04-1998
WO 9619595	A 27-06-1996	JP 8176841 A AU 4469796 A BR 9510243 A CA 2208459 A CN 1124303 A EP 0799326 A KR 179687 B TR 960620 A ZA 9510615 A	09-07-1996 10-07-1996 04-11-1997 27-06-1996 12-06-1996 08-10-1997 18-02-1999 21-07-1996 03-07-1996
WO 9525831	A 28-09-1995	JP 2828409 B JP 7310189 A AU 684929 B AU 2120195 A BR 9507162 A CA 2186025 A CN 1124303 A EP 0754250 A KR 179687 B ZA 9502432 A	25-11-1998 28-11-1995 08-01-1998 09-10-1995 09-09-1997 28-09-1995 12-06-1996 22-01-1997 18-02-1999 19-12-1995
WO 9820186	A 14-05-1998	AU 5087798 A	29-05-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06397

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9907916	A 18-02-1999	DE 19733978	A	11-02-1999
		DE 19750301	A	20-05-1999
		AU 9156398	A	01-03-1999
		EP 1005578	A	07-06-2000
		ZA 9807034	A	08-02-1999
EP 0514183	A 19-11-1992	JP 4341574	A	27-11-1992
		CA 2068690	A	19-11-1992
		DE 69206316	D	11-01-1996
		DE 69206316	T	18-07-1996
		KR 9410457	B	22-10-1994
		US 5244512	A	14-09-1993
DE 19511573	A 02-10-1996	AT 189010	T	15-02-2000
		AU 697424	B	08-10-1998
		AU 5146496	A	16-10-1996
		BR 9607767	A	19-01-1999
		CA 2216925	A	03-10-1996
		CZ 9703061	A	18-03-1998
		DE 59604232	D	24-02-2000
		WO 9630559	A	03-10-1996
		EP 0817872	A	14-01-1998
		ES 2143186	T	01-05-2000
		HU 9802380	A	01-02-1999
		JP 11502569	T	02-03-1999
		PL 321960	A	05-01-1998
		PT 817872	T	31-07-2000
		SK 128997	A	02-12-1998
		US 6090224	A	18-07-2000
		ZA 9602504	A	30-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern/ als Aktenzeichen
PCT/EP 00/06397

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C22/34 C23C22/36 C23C22/83

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 19 33 013 A (COLLARDIN GMBH) 7. Januar 1971 (1971-01-07) Seite 10; Ansprüche 1-5 Seite 4, Absatz 1 ----	1,2,7-12
X	DE 20 31 358 A (COLLARDIN GMBH GERHARD) 30. Dezember 1971 (1971-12-30) Ansprüche 1-4; Beispiele 2,3 ----	1,2,7-12
X	DE 44 41 710 A (HENKEL KGAA) 30. Mai 1996 (1996-05-30) Ansprüche 1-3,10 ----	1,3,6,7, 9-12 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Oktober 2000	31/10/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Torfs, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 00/06397

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 187 (C-240), 28. August 1984 (1984-08-28) & JP 59 083775 A (NIPPON PAINT KK), 15. Mai 1984 (1984-05-15) *Tafel 1 der Originalanmeldung * Zusammenfassung ---	1,4,7,9, 12
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 26, 25. Juni 1979 (1979-06-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 208761q, NAGAE Y.: "Surface treatment of aluminum and aluminum alloys" XP002001672 Zusammenfassung & JP 54 024232 A (NIHON PARKERIZING) 23. Februar 1979 (1979-02-23) ---	1,6,7,9, 10,12
X	WO 97 02369 A (HENKEL CORP ;WADA HIROYUKI (JP); NAKADA KAZUYA (JP)) 23. Januar 1997 (1997-01-23) Ansprüche 8,9; Tabelle 2 ---	1,6-10, 12
X	WO 96 19595 A (HENKEL CORP ;IINO YASUO (JP); SHIMIZU AKIO (JP); IKEDA TOSHIHIRO () 27. Juni 1996 (1996-06-27) Seite 8, Zeile 18-28; Ansprüche 1-5,17,18 ---	1,6,7, 10-12
X	WO 95 25831 A (HENKEL CORP ;IINO YASUO (JP); SHIMIZU AKIO (JP); MOTOZAWA MASAHIRO) 28. September 1995 (1995-09-28) Anspruch 9; Beispiel 8 ---	1,6,7,9, 10,12
X	WO 98 20186 A (HENKEL CORP ;BOULOS MERVET S (US)) 14. Mai 1998 (1998-05-14) Seite 8, Zeile 2 -Seite 9, letzte Zeile; Anspruch 15 ---	1,2,4,6, 7,9-12
X	WO 99 07916 A (HENKEL KGAA ;MAYER BERND (DE); SENNER MARKUS (DE); GEKE JUERGEN (D) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Beispiel 15 ---	1,3,5,8, 10-12
X	EP 0 514 183 A (NIPPON PAINT CO LTD) 19. November 1992 (1992-11-19) Tabelle 2 ---	1,8, 10-12
X	DE 195 11 573 A (HENKEL KGAA) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Tabelle 1 Tabelle 2 -----	1,2,4
A		5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/06397

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1933013 A	07-01-1971	BE FR GB JP NL SE US ZA	752626 A 2051358 A 1316865 A 48024618 B 7009376 A 358422 B 3682713 A 7004412 A	28-12-1970 02-04-1971 16-05-1973 23-07-1973 30-12-1970 30-07-1973 08-08-1972 28-07-1971
DE 2031358 A	30-12-1971	KEINE		
DE 4441710 A	30-05-1996	AT AU AU BR CA DE WO EP JP TR ZA	178951 T 698370 B 4171996 A 9509759 A 2205996 A 59505673 D 9616205 A 0793738 A 10509766 T 960487 A 9509938 A	15-04-1999 29-10-1998 17-06-1996 16-09-1997 30-05-1996 20-05-1999 30-05-1996 10-09-1997 22-09-1998 21-07-1996 23-05-1996
JP 59083775 A	15-05-1984	JP JP	1667334 C 3029866 B	29-05-1992 25-04-1991
JP 54024232 A	23-02-1979	JP JP	1188692 C 57039314 B	30-01-1984 20-08-1982
WO 9702369 A	23-01-1997	JP AU AU BR CA EP	9020984 A 708280 B 6478196 A 9609331 A 2225757 A 0837954 A	21-01-1997 29-07-1999 05-02-1997 25-05-1999 23-01-1997 29-04-1998
WO 9619595 A	27-06-1996	JP AU BR CA CN EP KR TR ZA	8176841 A 4469796 A 9510243 A 2208459 A 1124303 A 0799326 A 179687 B 960620 A 9510615 A	09-07-1996 10-07-1996 04-11-1997 27-06-1996 12-06-1996 08-10-1997 18-02-1999 21-07-1996 03-07-1996
WO 9525831 A	28-09-1995	JP JP AU AU BR CA CN EP KR ZA	2828409 B 7310189 A 684929 B 2120195 A 9507162 A 2186025 A 1124303 A 0754250 A 179687 B 9502432 A	25-11-1998 28-11-1995 08-01-1998 09-10-1995 09-09-1997 28-09-1995 12-06-1996 22-01-1997 18-02-1999 19-12-1995
WO 9820186 A	14-05-1998	AU	5087798 A	29-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06397

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9907916 A	18-02-1999	DE	19733978 A	11-02-1999
		DE	19750301 A	20-05-1999
		AU	9156398 A	01-03-1999
		EP	1005578 A	07-06-2000
		ZA	9807034 A	08-02-1999
EP 0514183 A	19-11-1992	JP	4341574 A	27-11-1992
		CA	2068690 A	19-11-1992
		DE	69206316 D	11-01-1996
		DE	69206316 T	18-07-1996
		KR	9410457 B	22-10-1994
		US	5244512 A	14-09-1993
DE 19511573 A	02-10-1996	AT	189010 T	15-02-2000
		AU	697424 B	08-10-1998
		AU	5146496 A	16-10-1996
		BR	9607767 A	19-01-1999
		CA	2216925 A	03-10-1996
		CZ	9703061 A	18-03-1998
		DE	59604232 D	24-02-2000
		WO	9630559 A	03-10-1996
		EP	0817872 A	14-01-1998
		ES	2143186 T	01-05-2000
		HU	9802380 A	01-02-1999
		JP	11502569 T	02-03-1999
		PL	321960 A	05-01-1998
		PT	817872 T	31-07-2000
		SK	128997 A	02-12-1998
		US	6090224 A	18-07-2000
		ZA	9602504 A	30-09-1996